

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04110

研究課題名(和文) フェニルアニオンの高周期14族元素類縁体の合成と性質解明

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Group 14 Analogues of Phenyl Anion

研究代表者

時任 宣博 (Tokitoh, Norihiro)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90197864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：フェニルアニオンのアニオン炭素を高周期14族元素に核置換した化合物群(重いフェニルアニオン)の系統的な合成検討を行い、既に代表者らが合成・単離を報告したゲルマニウム類縁体に加え、スズ類縁体の合成・単離に成功した。また得られた重いフェニルアニオン類の求電子剤との反応性を検討し、これらが重いベンゼン環の導入ビルディングユニットとして機能することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果を踏まえ、重いベンゼン類がベンゼンと比べて極めて低いLUMOエネルギーレベルを持つことを活用し、種々の共役系への重いベンゼン骨格の導入が可能になれば、新たな電子受容性機能性材料の開発につながる点で極めて重要であり、また安定化に利用可能な置換基が限定的であった重いベンゼンの化学をさらに拡張させる点で学術的にも意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：A synthesis of heavy phenyl anions in which the anion carbon of the phenyl anion was substituted with a high periodic group 14 element was systematically investigated, and the tin analogue was successfully synthesized in addition to the germanium analogue. We also investigated the reactivity of the heavy phenyl anions with electrophiles and revealed that they act as a building block for introducing a heavy benzene ring.

研究分野：有機元素化学

キーワード：フェニルアニオン 芳香族性 二価化学種 ゲルマニウム スズ ケイ素

## 1. 研究開始当初の背景

ベンゼンやナフタレンなどの芳香族化合物は、有機化学において非常に重要な位置を占めており、基礎化学的な面からだけでなく、応用化学の観点からも含め幅広い分野で活発的な研究が行われている化合物群である。これらは、 $sp^2$  混成軌道をとる原子が環状に並び $[4n+2]$  電子系を形成している環状共役系の不飽和化学種であるが、その  $sp^2$  原子間の結合は通常の二重結合とは大きく異なり「芳香族性」という言葉で表される種々の興味深い性質を示す。この芳香環への高周期典型元素の導入、特に炭素と同じ 14 族の高周期元素の導入には、その新たな物性に興味もたれ、理論的・実験的にも数多くの研究がなされてきた。しかしながら、これら含高周期 14 族元素芳香族化合物は非常に高反応性であるため、通常の条件下では合成が困難であると考えられていた。これは、第二周期元素と異なり、第三周期以降の高周期元素では軌道の重なりが小さいため、結合に比べて結合が極端に弱く、芳香族安定化では補えないほどの高い反応性を有し、容易に自己多量化や付加反応が進行してしまうためである。かさ高い置換基により自己多量化を防ぐ手法が確立されて以降、申請者らによって、かさ高い置換基を有し、高周期 14 族元素含む六員環を基盤とする芳香族化合物（以下ベンゼン系芳香族化合物）が合成・単離され、その構造や物性が解明されている。しかし、高周期 14 族元素を含むベンゼン系芳香族化合物は、かさ高い置換基を導入しなければ自己多量化を起こしてしまうという問題があった。

申請者らは、基盤研究(B) (平成 25-27 年度) の助成の下、含高周期 14 族元素芳香族化合物の電子授受を検証する過程で、フェニルアニオンにおけるアニオン炭素をゲルマニウムに置き換えたゲルマベンゼンアニオンのカリウム塩  $2[Ge]$  の合成・単離に成功した。 $2[Ge]$  は、アニオンが存在することで分子間に電子反発が起こり、かさ高い置換基がないにもかかわらず、自己多量化が進行しないと考えられる。 $2[Ge]$  のゲルマベンゼン環の構造は、ほぼ完全な平面構造であり、また環内のゲルマニウム-炭素および炭素-炭素結合長はそれぞれほぼ類似した値であることから、電子の非局在化が支持された。これらの結果は  $2[Ge]$  が芳香族性を有することを示唆し、NICS の計算結果とも一致した。一方で、その理論計算に因る電荷分布、軌道等に関する検証の結果、高周期 14 族元素二価化学種の高い安定性を反映し、アニオンが炭素上に非局在化したゲルマニウム二価化学種(ゲルミレン)型構造の寄与が示唆された。このような二価化学種の寄与は、炭素類縁体であるフェニルアニオンにおいてはほぼ無視できることから、高周期元素置換によって発現する特徴的な性質といえる。またこのことは、高周期類縁体の反応が炭素類縁体とは異なる形式で進行していることを示している。

## 2. 研究の目的

二価化学種の安定性は元素の周期によって大きく変わることから、アニオン体の形成がどの 14 族元素まで可能であるのか、またそれぞれのアニオン体がどのような性質を示すのか(芳香族性・二価化学種の寄与)を系統的に解明し、その結果を踏まえビルディングブロックとして活用できれば、新たな電子系の化学を展開できると考えた。本研究では、フェニルアニオンの高周期 14 族元素類縁体の合成手法の確立とその基本的性質の解明を目指す。これらの化合物は、かさ高い置換基を持たなくとも電子反発により自己多量化を防ぐことが期待され、また炭素類縁体とは異なる反応性を示すと考えている。まず、Tbt 基を用いない新規合成法の開発に取り組み、より簡便かつ高効率に多様な誘導体の合成を行う。また得られた化合物について、その基本的な性質を構造解析、各種スペクトル測定、反応性検証、理論計算により明らかにし、構成元素および置換基・対カチオンの各要素が電子系に与える影響を系統的に明らかにする。

## 3. 研究の方法

### 含高周期 14 族元素フェニルアニオンの新規合成手法の開拓

アニオン体の合成は、かさ高い置換基である Tbt 基を有するメタラベンゼンを經由する方法に限られている。アニオン体の簡便かつ高効率な合成法開発のため、Tbt 基を用いない新規合成法(中性メタラベンゼン多量体の還元、二価化学種と塩基との反応)を確立する。

### 含高周期 14 族元素フェニルアニオンの基本的性質の系統的解明

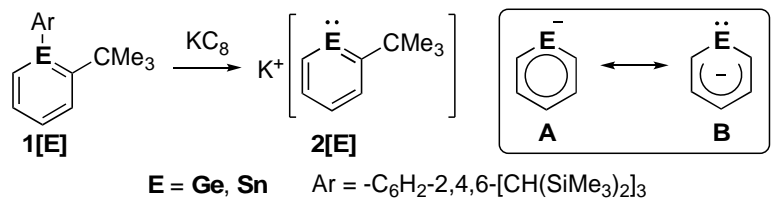
得られたアニオン体の構造と電子状態について、X 線結晶構造解析や各種スペクトル測定(NMR・UV-vis スペクトルなど)、理論計算により明らかにする。さらに、反応性からもその性質を解明する。これらの情報に基づき、ケイ素、ゲルマニウム、スズのそれぞれのアニオン体について、元素・置換基・対カチオンごとの性質の系統的比較を行い、今後のビルディングブロックとしての活用に向けた基本的性質情報を蓄積する。

## 4. 研究成果

### 1) 重いフェニルアニオンの合成・単離

かさ高い置換基に安定化された「重いベンゼン」 $1[E]$  に対する還元的脱アリール化反応によるアニオン種の合成を検討した。この還元反応により、前述のゲルマニウム類縁体に加え、ス

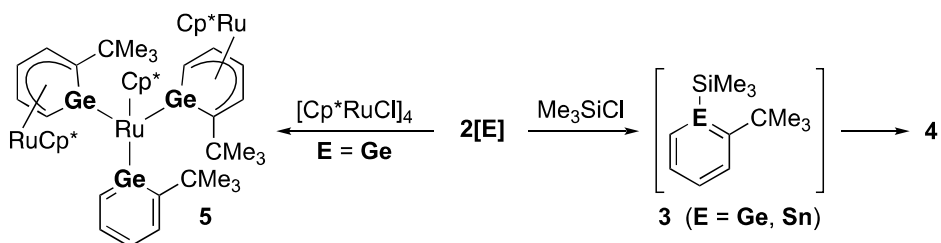
ズ類縁体である **2[Sn]** を熱的に安定な化合物として合成・単離することに成功した。また、**2[Sn]** では **B** の性質の寄与がより顕著であることが明らかとなった。このことから、今回得られたアニオン種 **2[Sn]** は、挿入反応という形でも他の有機骨格へ導入可能なビルディングブロックとして機能することが期待される。本研究は、*Chem. Eur. J.* 誌に Very Important Paper (VIP) として取り上げられ、Inside Cover に選出された。なお、原料である **1[Sn]** の合成・性質に関する研究に関しても、*Dalton Trans.* 誌の Front Cover に選出された。



また、**1[Si]** の合成・単離も行い、同様の還元剤との反応を試みたが、置換基の脱離が進行せず、ジアニオン種を与えることも見出した。元素の違いが反応機構に及ぼす影響として興味深く、現在詳細を検証中である。

## 2) ビルディングブロックとしての利用

アニオン種 **2** がビルディングブロックとして利用可能であることを調べるため、**2** の反応性の検討を行った。求電子剤としてクロロトリメチルシラン ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) との反応を検討したところ、トリメチルシリル置換の重いベンゼン **3** の [2+4] 付加環化二量体 **4** が得られ、中間体として、重いベンゼン **3** が発生していることが示唆された。また、アニオン種 **2[Ge]** においてルテニウム錯体  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$  との反応を検討したところ、錯体 **5** が得られた。錯体 **5** の生成は、アニオン種 **2[Ge]** が重いベンゼン骨格を保持したまま、他分子へ導入されたことを示している。これらの結果から、アニオン種 **2** は他骨格への重いベンゼン骨格導入試剤として利用可能であることが明らかとなった。本研究は、*Chem. Commun.* 誌に掲載され、Back Cover に選出された。



## 3) 縮合多環系への展開

骨格を縮合多環系に展開することで、周辺の炭素芳香環の寄与により先に示した **B** の性質が強く発現すると考え、1) にて確立された手法を 9-ゲルマアントラセンに適用した。結果、生成物において二価化学種の性質が強く発現し、その高い反応性のためにアニオンによる電荷反発を乗り越え、三量化したトリアニオンを与えることが明らかとなった。ポリアニオンの形成手法として新しく、高反応性アニオン種の合成シントンとしての有用性を示している。本研究は、*Chem. Eur. J.* 誌の Front Cover に選出された。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 7 件、**全て査読あり**)

1. Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Hashizume, D.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Reversible Isomerizations between 1,4-Digermabenzene and 1,4-Digerma-Dewar-Benzenes: Air-Stable Activators for Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2263-2267.
2. Yanagisawa, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Dibromometalloyl-Iron Complexes Generated by the Recombination of an Alumanyl-Iron Complex with  $\text{EBr}_3$  (E = Al, Ga). *Heteroat. Chem.* **2018**, *29*, e21465.
3. Agou, T.; Nemoto, S.; Yamada, S.; Konno, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Ebina, R.; Ishii, A.; Hosoya, T.; Fukumoto, H.; et al. A Straightforward Synthesis of Polyfluorinated Furan Derivatives and Their Property. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 2484-2489.
4. Murai, T.; Xing, Y.; Kuribayashi, T.; Lu, W.; Guo, J.-D.; Yella, R.; Hamada, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Kawabata, T.; et al. Synthesis and Structural Properties of Axially Chiral Binaphthothiophene Dicarboxylic Acid. *Chem. Pharm. Bull.* **2018**, *66*, 1203-1206.
5. Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Stannabenzene/iodopotassium: The First Isolable Tin Containing Benzene Derivative. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17039-17045.
6. Mizuhata, Y.; Fujimori, S.; Noda, N.; Kanamoto, S.; Tokitoh, N. Generation of Stannabenzene and Their Monomer-Dimer Equilibration. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14436-14444.

7. Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Hashizume, D.; Sasamori, T.; Nagase, S.; Tokitoh, N. The Selective Formation of a 1,2-Disilabenzene from the Reaction of a Disilyne with Phenylacetylene. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 13318-13322.
8. Roy, M. M. D.; Fujimori, S.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Tokitoh, N.; Rivard, E. Neutral, Cationic and Hydride-Substituted Siloxygermylenes. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14392-14399.
9. Hashimoto, S.; Kayahara, E.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Takeuchi, K.; Ozawa, F.; Yamago, S. Synthesis and Physical Properties of Polyfluorinated Cycloparaphenylenes. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5973-5976.
10. Omatsu, Y.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Synthesis of Dodecaallylhexasilacyclohexane and Its Convertibility. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2018**, *644*, 930-934.
11. Sugahara, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. 2,5-Digermaselenophenes: Germanium Analogues of Selenophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11206-11209.
12. Sasamori, T.; Suzuki, Y.; Sugamata, K.; Sugahara, T.; Tokitoh, N. Synthesis of Ferrocenyl-Substituted Organochalcogenyldichlorogermenes. *Inorganics* **2018**, *6*, 68.
13. Agou, T.; Aso, D.; Kataoka, S.; Tuchimochi, R.; Fukumoto, H.; Yamazaki, T.; Kawasaki-Takasuka, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Kubota, T. Facile Transformation of 2*H*,3*H*-Decafluoropentane (HFC-4310mee) into (*Z*)-2*H*-Nonafluoropent-2-ene and Its Application to the Synthesis of Polyfluorinated Homoallylic Ketones by Claisen Rearrangement. *J. Fluor. Chem.* **2018**, *213*, 74-79.
14. Agou, T.; Wada, N.; Fujisawa, K.; Hosoya, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Fukumoto, H.; Kubota, T. Syntheses and Structures of d<sup>10</sup> Coinage Metal Complexes of Electron-Accepting Phosphine Ligands Featuring a 3,3,4,4,5,5-Hexafluorocyclopentene Framework. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9105-9114.
15. Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Ru-Complexes of an Anionic Germabenzene Ligand. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8044-8047.
16. Agou, T.; Ohata, R.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Fukumoto, H.; Kubota, T. Synthesis of a New Highly-Fluorinated *cis*-1,2-Cyclopentanediol and Its Application for Fluorinated Oligoesters. *J. Fluor. Chem.* **2018**, *210*, 78-82.
17. Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Heavy Phenyllithium and -Sodium: Synthesis and Characterization of Germanium Analogues of Phenyl Anion ('Germabenzene Anions'). *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 708-710.
18. Sugahara, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Chalcogenation Reaction of Cyclic Digermenes. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 719-722.
19. Agou, T.; Ikeda, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Synthesis and Structure of Lewis Base-Coordinated Phosphanylaluminanes Bearing P-H and Al-Br Moieties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 1984-1987.
20. Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Nagase, S.; Tokitoh, N. Regioselective Cyclotrimerization of Terminal Alkynes Using a Digermyne. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3499-3503.
21. Arai, K.; Ueda, Y.; Morisaki, K.; Furuta, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Kawabata, T. Intermolecular Chemo- and Regioselective Aromatic C-H Amination of Alkoxyarenes Promoted by Rhodium Nitrenoids. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2264-2267.
22. Hayakawa, N.; Sadamori, K.; Mizutani, S.; Agou, T.; Sugahara, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Hashizume, D.; Matsuo, T. Synthesis and Characterization of *N*-Heterocyclic Carbene-Coordinated Silicon Compounds Bearing a Fused-Ring Bulky Eind Group. *Inorganics* **2018**, *6*, 30.
23. Hayakawa, N.; Sugahara, T.; Numata, Y.; Kawaai, H.; Yamatani, K.; Nishimura, S.; Goda, S.; Suzuki, Y.; Tanikawa, T.; Nakai, H.; et al. 1,2-Dihalodigermenes Bearing Bulky Eind Groups: Synthesis, Characterization, and Conversion to Halogermolenoids. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 814-822.
24. Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Nagase, S.; Tokitoh, N. Reversible Addition of Terminal Alkenes to Digermynes. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 519-522.
25. Suzuki, Y.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Tokitoh, N. A Redox-Active Bis(Ferrocenyl)Germylene and Its Reactivity. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 364-368.
26. Sugahara, T.; Tokitoh, N.; Sasamori, T. Synthesis of a Dichlorodigermasilane: Double Si-Cl Activation by a Ge=Ge Unit. *Inorganics* **2017**, *5*, 79.
27. Tsunoyama, H.; Akatsuka, H.; Shibuta, M.; Iwasa, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Nakajima, A. Development of Integrated Dry-Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of M@Si<sub>16</sub> (M = Ti and Ta). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 20507-20516.
28. Sasaki, S.; Azuma, E.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Kuramochi, K.; Tsubaki, K. Formation of Phenalene Skeleton by an Unusual Rearrangement Reaction. *Org. Lett.*

- 2017, 19, 4846-4849.
29. Koyanagi, Y.; Kawaguchi, S.; Fujii, K.; Kimura, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Matano, Y. Effects of Counter Anions, P-Substituents, and Solvents on Optical and Photophysical Properties of 2-Phenylbenzo[*b*]phospholium Salts. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 9517-9527.
  30. Sugahara, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Highly Bent 1,3-Digerma-2-silaallene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9920-9923.
  31. Shouda, T.; Nakanishi, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Kuramochi, K.; Tsubaki, K. Synthesis and Structures of Zigzag Shaped [12]Cyclo-*p*-phenylene Composed of Dinaphthofuran Units and Biphenyl Units. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 7850-7855.
  32. Agou, T.; Tokitoh, N. Reactivity of Organoaluminum Compounds with Unique Coordination Modes. *J. Synth. Org. Chem. Japan* **2017**, 75, 723-734.
  33. Kawasaki, K.; Sugiyama, R.; Tsuji, T.; Iwasa, T.; Tsunoyama, H.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Nakajima, A. A Designer Ligand Field for Blue-Green Luminescence of Organoeuropium<sup>iii</sup> Sandwich Complexes with Cyclononatetraenyl Ligands. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6557-6560.
  34. Majhi, P. K.; Ikeda, H.; Sasamori, T.; Tsurugi, H.; Mashima, K.; Tokitoh, N. Inorganic-Salt-Free Reduction in Main-Group Chemistry: Synthesis of a Dibismuthene and a Distibene. *Organometallics* **2017**, 36, 1224-1226.
  35. Mizuhata, Y.; Fujimori, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Germabenzenylpotassium: A Germanium Analogue of a Phenyl Anion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 4588-4592.
  36. Lu, W.-J.; Pei, X.; Murai, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Kawabata, T.; Furuta, T. Asymmetric Intramolecular C-H Insertion Promoted by Dirhodium(II) Carboxylate Catalyst Bearing Axially Chiral Amino Acid Derivatives. *Synlett* **2017**, 28, 679-683.
  37. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Kutsumizu, S.; Miwa, Y.; Ebihara, M.; Guo, J.-D.; Tokitoh, N. Experimental and Theoretical Examination of the Radical Cations Obtained from the Chemical and Electrochemical Oxidation of 5-Aminothiazoles. *ChemistryOpen* **2017**, 6, 282-287.
  38. Tsubomoto, Y.; Hayashi, S.; Nakanishi, W.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Nature of E<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (4c-6e) of the X---E---E---X Type at Naphthalene 1,8-Positions and Model, Elucidated by X-Ray Crystallographic Analysis and QC Calculations with the QTAIM Approach. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2017**, 73, 265-275.
  39. Kawamura, M.; Kamo, S.; Azuma, S.; Kubo, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Kuramochi, K.; Tsubaki, K. Skeletal Rearrangements of Polycyclic  $\alpha$ -Ketols. *Org. Lett.* **2017**, 19, 301-303.
  40. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Tsuchiya, Y.; Miwa, Y.; Kutsumizu, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Pyridinium 5-Aminothiazoles: Specific Photophysical Properties and Vapochromism in Halogenated Solvents. *RSC Adv.* **2017**, 7, 18132-18135.
  41. Nishino, K.; Shiro, M.; Okura, R.; Oizumi, K.; Fujita, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Yamada, A.; Tanaka, C.; Yamaguchi, M.; et al. The (Oxalato)Aluminate Complex as an Antimicrobial Substance Protecting the "Shiro" of Tricholoma Matsutake from Soil Micro-Organisms. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2017**, 81, 102-111.
  42. Sugahara, T.; Guo, J.-D. D.; Sasamori, T.; Karatsu, Y.; Furukawa, Y.; Ferao, A. E.; Nagase, S.; Tokitoh, N. Reaction of a Stable Digermyne with Acetylenes: Synthesis of a 1,2-Digerma-2-silaallene and a 1,4-Digerma-2-silaallene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 1375-1384.
  43. Agou, T.; Yanagisawa, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Synthesis and Structure of an Iron-Bromoaluminum Complex with a Tri-Coordinated Aluminum Center. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 1184-1186.
  44. Nagata, K.; Murosaki, T.; Agou, T.; Sasamori, T.; Matsuo, T.; Tokitoh, N. Activation of Dihydrogen by Masked Doubly Bonded Aluminum Species. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12877-12880.
  45. Kyri, A.; Majhi, P.; Sasamori, T.; Agou, T.; Nesterov, V.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N.; Streubel, R. Synthesis of a 1-Aryl-2,2-chlorosilyl(phospho)silene Coordinated by an *N*-Heterocyclic Carbene. *Molecules* **2016**, 21, 1309.
  46. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Acid-Responsive Absorption and Emission of 5-*N*-Arylaminothiazoles: Emission of White Light from a Single Fluorescent Dye and a Lewis Acid. *ChemistryOpen* **2016**, 5, 434-438.
  47. Suzuki, Y.; Sasamori, T.; Guo, J.-D. D.; Nagase, S.; Tokitoh, N. Isolation and Ambident Reactivity of a Chlorogermolenoid. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13784-13788.

[学会発表](計12件、招待講演のみ)

1. Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. "Heavier Group 14 Element Analogues of Aryl

- Anions”, *Aromaticity 2018*, Nov 28-Dec 1, 2018, Riviera Maya, Mexico.
2. Tokitoh, N., “Synthesis and Properties of a Kinetically Stabilized Stannabenzene”, *The 18th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry*, Oct 31-Nov 2, 2018, Yokkaichi, Japan.
  3. Tokitoh, N., “Synthesis and Properties of Heavier Group 14 Element Analogues of Aryl Anions”, *Workshop on “New Development in Inorganic Chemistry”*, Oct 4, 2018, Bonn, Germany.
  4. Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N., “Synthesis and Properties of Heavier Group 14 Element Analogues of Aryl Anions”, *Second Interdisciplinary and Research Alumni Symposium iJaDe2018 -From Molecules to Materials: Synthesis, Catalysis, Energy and Sustainability-*, Sept 5-6, 2018, Kyoto, Japan.
  5. Tokitoh, N., “The Chemistry of Heavy Aromatics”, *The 28th Symposium on Physical Organic Chemistry*, September 9, 2017, Kyushu University, Fukuoka, Japan.
  6. Tokitoh, N., “Reduction of Heavy Aromatics”, *The 18th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVIII) in conjunction with the 6th Asian Silicon Symposium (ASiS-6)*, August 7, 2017, Jinan, China.
  7. Tokitoh, N., “New Reactions Using Masked Doubly Bonded Aluminum Species”, *International Symposium on Advancing Chemical Sciences 2017 (ISACS-2017, RSC): Challenges in Inorganic Chemistry*, April 11, 2017, Manchester, UK.
  8. 時任宣博, “良い論文を書こう!”, 第6回CSJ化学フェスタ2016, タワーホール船堀・東京都江戸川区, 2016/11/16.
  9. Tokitoh, N., “Activation of Dihydrogen by Masked Al=Al Doubly Bonded Species”, *The 17th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry*, November 3-5, 2016, Busan, Korea.
  10. Tokitoh, N., “Structure and Reactivity of Germabenzenylpotassium”, *International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOG-GTL 2016)*, Pardubice, Czech Republic, 2016/8/31.
  11. Tokitoh, N., “Sulfurization of Low-coordinated Heavier Main Group Element Compounds and Comparison with That of Lighter Congeners”, *27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur*, Jena, Germany, 2016/7/26.
  12. Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N., “Ring Expansion of 1-Bromoalumole to 1-Bromoalumonin by Insertion of Two Alkyne Molecules into the Al-C Bonds”, *The 70th Fujihara Seminar*, The Luigans Spa & Resort, Fukuoka, Japan, 2016/4/18.

〔図書〕(計 1件)

1. Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Silaaromatics and Related Compounds. In *Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis)*; Elsevier, 2017; pp 619-641.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~tokitohlab/>

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

なし

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：水畑 吉行

ローマ字氏名：MIZUHATA, Yoshiyuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。